

AN 1973-29116U [21] WPIDS

TI Transparent or translucent impact - resistant polyalkylmethacrylate blends.

DC A14 A18

PA (ROHM) ROHM & HAAS CO

CYC 13

PI DE 2253689 A (197321)\*  
 NL 7214935 A (197321)  
 BE 790157 A (197322)  
 FR 2159882 A (197335)  
 JP 48055233 A (197340)  
 ZA 7207741 A (197402)  
 US 3793402 A 19740219 (197409)  
 CH 562285 A 19750530 (197525)  
 CA 973648 A 19750826 (197537)  
 GB 1414187 A 19751119 (197547)  
 AT 7209406 A 19751115 (197550)  
 IL 40734 A 19760531 (197627)  
 DE 2253689 B 19800306 (198011)  
 IT 1045246 B 19800510 (198028)  
 JP 55027576 B 19800722 (198033)  
 JP 57044641 A 19820313 (198216)

NL 172247 B 19830301 (198311)

PRAI US 1970-27996 19700413; US 1971-196194 19711105

AN 1973-29116U [21] WPIDS

AB DE 2253689 A UPAB: 19930831

Thermoplastic blend of 10-96 wt. % of a hard thermoplastic polymer of a 1-4C alkylmethacrylate, (substd.) styrene and/or (meth)acrylonitrile, or a polymer of  $\geq 50$  wt. % of  $\geq 1$  of these monomers and at  $\geq 1$  other monoethylenically unsatd. comonomer, and 90-4% of a polymer prepd. in consecutive steps, characterised by (A) a non-elastomeric, rel. hard, first phase, having glass transition temp. above 25 degrees C, obtd. by polymn. of a monomer mixt. of 80-100 wt. % of the monomers used for prepn. of the hard polymer above 0-10 wt. % of a polyfunctional crosslinking monomer, and 0-10 wt. % of a graft-crosslinking which may be a (meth)allyl or crotyl ester of an alpha-beta-unsatd. (di)carboxylic acid (B) and elastomeric intermediate phase prepd. by polymn. in presence of a pdt. of the first phase from a mixt. of 50-99.9 wt. % (substd.) butadiene and/or a 1-8C alkylacrylate; 0-49.9 wt. % of a monoethylenically unsatd. comonomer, 0-5.0 wt. % of a polyfunctional crosslinking monomer, and 0.5-5.0 wt. % of a graft-crosslinking monomer which may be a (meth)allyl or crotyl ester of an alpha, beta-unsatd. (di)carboxylic acid; the pdt. of (B) having a glass transition temp. of 25 degrees C or below if the monomers were to be polymd. in absence of the pdt. of (A); and (C) a final phase, obtd. by polymn., in presence of the pdts. of (A) and (B), of a monomer mixt. suitable for the prepn. of the hard thermoplastic phase; the pdt. of (C) having a glass transition temp. of more than 25 degrees C if the monomers were to be polymd. in absence of the pdts. of (A) and (B). Claimed polymer blend combines impact-resistance with transparency or translucency even und r prolonged stress.

## ⑫特許公報(B2)

昭55-27576

⑤Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

②④公告 昭和55年(1980)7月22日

C 08 L 51/00

6958-4J

発明の数 1

(全18頁)

1

2

⑤多段逐次生成重合体よりなる低ヘイズ耐衝撃性組成物

⑪特 願 昭47-109811

⑫出 願 昭47(1972)11月1日

公 開 昭48-55233

⑬昭48(1973)8月3日

優先権主張 ⑭1971年11月5日⑮米国(US)

⑯196194

⑰発 明 者 フレドリック・ハンマン・オー 10  
エンス

アメリカ合衆国ニュージャージー  
州ウィリングボロ・ヘウレット・  
レーン68番地

⑱出 願 人 ローム・アンド・ハース・カンパ 15  
ニー

アメリカ合衆国ペンシルバニア州  
フィラデルフィア・インデペンデ  
ンス・モール・ウエスト(番地な  
し)

⑲代 理 人 弁理士 塩崎正広

## ⑥特許請求の範囲

1 アルキル基が1-4個の炭素原子を有するアルキルメタアクリレート、スチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた単量体を重合させた硬質熱可塑性重合体、又は前記単量体の少なくとも一種の50重量%以上とこれと共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体の少なくとも一種との共重合体の形の硬質熱可塑性重合体約10-96重量%と、下記多段階重合体約90-4重量%とのブレンドよりなる熱可塑性組成物、但し該多段階重合体は、

(A) 前記硬質熱可塑性重合体用の少なくとも1種の単量体70-100重量%、他の共重合性単量体30-0重量%よりなる単量体混合物を重

合せしめて得られた25℃以上のガラス転移温度を有するエラストマーでない比較的硬質の第一段階、

(B) 第一段階に含まれる生成物の存在下に、ブタジエン、置換ブタジエン、アルキル基が1-8個の炭素原子を有するアルキルアクリレートもしくはその混合物50-99.9重量%、共重合性のモノエチレン性不飽和単量体0-49.9重量%、共重合性の多官能、架橋性単量体0-5.0重量%およびアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸もしくはフマル酸から選ばれた酸のアリル、メタリルもしくはクロチルエステルから選ばれた共重合性グラフト結合性単量体0.05-5.0重量%からなる単量体混合物を重合せしめて得られた中間のエラストマー段階、該エラストマー段階重合体は、第一段階に含まれる生成物の存在することなく単量体を重合せしめると25℃又はそれ以下のガラス転移温度を示すものであり、

20 (C) 上記第一段階および中間段階に含まれる生成物の存在下に、前記硬質熱可塑性重合体用の少なくとも一つの単量体70-100重量%、他の共重合性単量体30-0重量%よりなる単量体混合物を重合せしめて得られた最終段階、但し該最終段階重合体は、第一段階および中間段階に含まれる生成物が存在することなく単量体を重合せしめると25℃以上のガラス転移温度を示すものの3段階重合体組成物、又は同重合体組成物に前記単量体と同一又は異なる単量体を、異なる割合で重合して得られた硬質又はエラストマー重合体を第一段階、中間段階又は最終段階として、互に交互に位置づけられる態様で附加してなる多段階重合体組成物。

## 発明の詳細な説明

本発明は硬質熱可塑性重合体組成物に関する。これらの組成物は、その優れた性質のバランスから使用される。これら熱可塑性物質は、硬いので

3

製造、加工、輸送及び使用の間に設損を受けやすい。鋭い、高速の衝撃の耐性を与えるためにエラストマー物質がこれら硬質熱可塑性組成物に添加されうことは公知である。これらエラストマーは一般に熱可塑性物質中に不連続相を与え、耐衝撃性を事実上改良するけれどもしばしば透明及び色の如き光学的性質に有害な影響を与える。エラストマー粒子の大きさが制御され及び/又は、エラストマー相及び硬質熱可塑性プラスチック相の屈折率が合致されても最終生成物中に明らかなヘイズ(haze)が準が存続する。このヘイズ効果は湿分、低・高温曝露及びストレスの影響(ストレス白化)によつて増大する。光学的に清澄に表われる物質でも湿気及び/又は低・高温に曝すと又はストレスをうけるとヘイズが進む。ヘイズは白化(whiteness)として表われ、これは試験によると単にその表面のみならず物質の全体に生ずることが見出されている。白化は湿分、高温又はストレスに連続曝露すると熱可塑性プラスチックが不透明になるまで増加する。遂にはヒビわれを生じ物質は破壊される。粒子の大きさ及び/又は屈折率が制御されていない物質の場合には即ち半透明又は不透明物質では変性熱可塑性プラスチックの色は湿分又は低・高温曝露又はストレスをうけることによつて変化する。シュミット(Schmitt) 25の米国特許第3 455 544号(1969.5.20発行)参照。

本発明は、(A)ヘイズ及び特に永久ストレス白化及び温度によるヘイズの改良された耐性を有し、これらの改良された性質からグレージング 30 (glazing)物質として特に有用である透明及び半透明の耐衝撃性熱成形性組成物質及び防永久ストレス白化及び温度による色変に対する改良された耐性を有する半透明及び不透明耐衝撃性熱成形性組成物に関する。本発明はモールド、押出、キャスト等でシート、製品の形の熱可塑性プラスチック組成物にされる組成物に関する。

熱可塑性組成物は、炭素原子1ないし4を有するアルキル基のアルキルメタクリレート、スチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びこれらの組合せから選択された単量体の硬質熱可塑性重合体又は少くとも一つのこれらの単量体の30重量パーセント以上及び少くとも一つの他の共重合性モノエチレン性不飽和単

4

量体の重合体を約10ないし96重量パーセント及び(A)前記硬質熱可塑性重合体用の少くとも1種の単量体70~100重量%、他の共重合性単量体30~0重量%よりなる単量体混合物を重合せしめて得られた25℃以上のガラス転移温度を有するエラストマーでない比較的硬質の第一段階、(B)第一段階に含まれる生成物の存在下に、ブタジエン、置換ブタジエン、アルキルアクリレートのアルキル基が炭素原子1ないし8を有するアルキルアクリレート又はそれらの混合物50ないし99.9重量パーセント、共重合性モノエチレン性不飽和単量体0ないし49.9重量パーセント、共重合性多官能・架橋性単量体0ないし5.0重量パーセント及び $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和カルボン酸又はジ酸のアリル、メタリル又はクロチルエステルである共重合性、グラフト性単量体0.05ないし5.0重量パーセントよりなる単量体混合物から重合された中間エラストマー段階で該エラストマー段階はもし第一段階を含む生成物の不存在下において単量体が重合されると25℃又はそれ以下のガラス転移温度を示すことでさらに特徴づけられている；及び(C)第一及び中間段階を含む生成物の存在下に上記硬質熱可塑性重合体に述べた単量体の単量体混合物から重合された最終の比較的硬質の段階、その最終段階はもし単量体が第一及び中間段階を含む生成物の不存在下に重合されると25℃以上のガラス転移温度を示すことでさらに特徴づけられる：——(A)、(B)、(C)によつて特徴づけられる多段階逐次製造重合体約90ないし4重量パーセントのブレンドよりなる。望ましくは、多段階重合体が第一段階(A)が重量で10ないし40パーセント望ましくは20ないし40パーセント、第二中間段階(B)が20ないし60パーセント、望ましくは30ないし50及び最終段階(C)が10ないし70パーセント、望ましくは20ないし50の範囲にその段階が存在する三段階組成物である。パーセントはすべて三段階重合体の全重量を基準にして

いる。  
アルキルアクリレート70%以上を含有する単量体混合物から重合されたエラストマー段階を含む。

本発明の透明及び半透明組成物は少くとも170000 psiの弾性率(modulus of elasticity)、耐衝撃性、白色光の良透過性、

5

湿分、ストレス、温度変化による永久ヘイズ耐性に特徴づけられているので優れたグレーシング (glazing) 物質である。

マイヤー (Myers) 等の特願昭45-120560号 (1970年12月28日出願) はビニル・ハライド重合体の変性剤である三段、逐次製造重合体を開示し特許請求の範囲としている。本特許出願はビニルハライド重合体でない硬質熱可塑性プラスチックのブレンドからなる耐衝撃性、熱成形性組成物及び本明細書に記した多段、逐次製造重合体を指向するものである。

グリフィン (Griffin) は米国特許第3450796号 (1969.6.17) で兩段階か乳化で製造されており、その上にエラストマー段階が重合される硬質熱可塑性プラスチック第一段階を有する重合体を開示している。硬質熱可塑性重合体は次いで乳化製造2段階重合体の存在において懸濁重合によつて形成される。本発明の実施において、少くとも10重量パーセントの硬質最終段階を有する逐次製造重合体の熱可塑性重合体との機械的ブレンドによつて製造された組成物及び少くとも10重量パーセントの硬質最終段階を有する逐次製造重合体の存在下において単量体を重合した熱可塑性重合体を形成して製造した重合体組成物の両者は二段、逐次製造した最終エラストマー段階を有する重合体の懸濁中で単量体を重合して熱可塑性重合体を形成して製造した組成物に比較して、改良された耐衝撃性、永久ストレス白化耐性を示すことが見出されている。

本発明の組成物はオーエンス (Owens) の開示し特許請求している「ソフト (Soft)」第一段階を有する重合体の改良である。オーエンスにより特願昭45-120560号 (1970年12月28日出願) に開示されている重合体は、浸漬又は高湿度に曝すことによる水への曝露及びウエザリングによる色及び/又は透明度及び耐衝撃性を保持する硬質熱可塑性プラスチックであるが、これらの物質は低・高温で及びストレスをうけてヘイズ値の増大を示す。かかるヘイズ値の増大は清澄物質特にグレーシング物質に好ましくなく及びかかる物質の色の均一性に変化を起すので半透明又は不透明物質において好ましくない。本発明の組成物は、多段、逐次製造重合体を含有しているので、「ソフト」第一段階を有する先行重合体の

6

利点、即ち耐衝撃性の良い保持及びウエザリング及び/又は水への曝露で低ヘイズを有し、さらに低・高温及びストレスをうけたときに低ヘイズ値を示す透明物質及び低・高温及びストレスをうけたときによい色の均一性を有する半透明又は不透明物質に利点を有する。かかる多段階、逐次製造重合物がこれらの利点を有する理由は完全には明かではない。しかしそれは相の附着がかかる系において増大され、この増大された附着が「ミクロボイド (microvoids)」の形成を妨げると理論づけられる。さもないと、これは永久ヘイズの結果となり、及びヒビ割れの生成を殖し、逐次は物質の破壊に導くであろう。多段階、逐次製造重合体において「ミクロボイド」は重合体がストレスをうけ及びストレスが除かれたときに形成されず永久ヘイズを生じない結果となる。本発明の多段階、逐次製造重合体において、中間段階の層が硬質の第一段階コア (core) をとりまき、又は殆んど取り巻き、最終段階の層が中間段階を取り巻き又は殆んど取り巻いて層間の附着水準が得られる層となつた球状 (ball) を与えること、及び層が相互に密接に附着していると「ミクロボイド」の生成はストレス又は温度変化の過程で及ぼされるより多くのエネルギーを要求すると理論づけられる。かかる説明及び理論的考慮は本発明の一部を構成するものではなく又これらの範囲を束縛するものと考えべきではない。

本発明の重合体は多段、逐次製造重合体を製造する公知技術、例えば予め形成された重合生成物の存在下に次後の単量体の混合物を乳化重合することによつて製造することができる。本明細書中の「逐次乳化重合した」又は「逐次乳化重合生成」なる語は水性分散又はエマルジョン中で、連続的に充填された単量体が、先行した充填単量体の重合によつて製造され予め形成されたラテックス及び段階の上又は存在下に重合されて製造された重合体 (この語には単一重合体と同じく共重合体も含まれる) を意味する。この形式の重合において引続く段階は先行の段階と接して及び均密に組合さつている。かように、本発明の逐次製造重合体は全粒子含量が第一段階の重合の完了の際と事実上一定している工程によつてなされる。即ち新しい即加及び別の粒子は第一段階粒子の形成後は避けられる。

7

重合は触媒の存在下に行われ、連鎖移動剤として動く重合調整剤を含有しうる。逐次製造重合体の最終粒子大きさは100ないし300nm.の範囲に変わりうる。望ましくは160ないし280nm.の範囲である。

使用される乳化剤の種類及び量は中間段階ラテックス粒子の粒子大きさを制御する。乳化重合に通常用いられる石鹼の大部分は所望の結果を与えるに必要な最少量を使用するように充分注意されて満足に使用され、重合体は凝固 (coagulation) によつて分離される。もしラテックスが噴霧乾燥 (spray drying) によつて分離されると乳化剤の選択はそれが重合体とともに残留するのでより精密となる。

乳化剤の量は望ましくは全段階に充填される重合性単量体量を基準にして重量で1%以下望ましくは0.1ないし0.6%である。有用な乳化剤には通常石鹼、ソジウム、ドデシルベンゼンスルホネート、アルキルフェノキシポリエチレンスルホネート、ソジウムラウリルサルフェート、長鎖アミン塩、長鎖カルボン酸及びスルホン酸の塩等の如きアルキルベンゼンスルホネートが含まれる。一般に乳化剤はアルカリ金属及びアンモニウムカルボキシレート基、サルフェート半エステル基、スルホネート基、ホスフェート 部分エステル基等の如き高度極性可溶性基と結合した炭素原子8-22の炭化水素基を含有する化合物である。

各段階の重合媒質は熱的に又は酸化還元 (又はレドックス) 反応で活性化される適当な遊離ラジカル発生重合開始剤の有効量を含有する。望ましい開始剤は過硫酸塩の如き熱的に活性化されるものであり、これらは最少の無機残留物を残すからである。しかしレドックス開始剤も使用される。適当な油性、水性開始剤の例はクメンヒドロペルオキシド-ソジウム メタピサルファイト、ジイソプロピルベンゼン ヒドロペルオキシド-ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート、*i*-ブチル パーアセテート-ソジウム ヒドロサルファイト、クメンヒドロペルオキシド-ソジウム ホルムアルデヒド スルホキシレート等の組合せである。水性レドックス開始剤も又使用されうる；開始剤の組合せはソジウム パーサルフェート-ソジウムヒドロサルファイト、ポタシウム パーサルフェート-ソジウムホルム

8

アルデヒドスルホキシレート等である。

多段逐次乳化重合は約0℃ないし125℃の範囲の温度で行われ、30℃ないし95℃が望ましい。重合媒質は公知の実施によつて、*i*-ドデシルメルカプタン、*sec*-ブチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン等の如き連鎖移動剤を特に所望のときには低級アルキルメタクリレート含有段階の分子量を制限するのに含有し得る。遊離ラジカル開始剤は有効量使用され、これは単量体、温度及び添加方法によつて変わるがしかし一般には開始剤の量は単量体の充填量を基準にして各重合、段階において重量で約0.001ないし2%で変わるが全段階中の単量体の全量を基準にして重量で約5%を超えるべきではない。

さらに重合後組成物に、メチル又はフェニルサリシレートの如き光安定剤、ヒドロキノン又はアミン型のゴム老化防止剤の如き酸化防止剤、充填剤、着色物質等がこの分野で良く知られているように添加される。

本方法の第一段階は炭素原子1ないし4望ましくは炭素原子1を有するアルキル基のアルキルメタクリレート、スチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びそれらの組合せからなる群から選択された単量体70ないし100重量パーセント、他の共重合性モノエチレン性不飽和単量体0ないし30重量パーセント、共重合性多官能架橋性単量体0ないし10重量パーセント及び $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はジ酸のアリル、メタリル又はクロチルエステルの如き共重合性グラフト単量体0ないし10重量パーセントの混合物の重合生成物である。適当なアルキルメタクリレートの例には望ましいものであるメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*i*-ブチルメタクリレート等が含まれる。置換スチレンの適当な例は $\alpha$ -メチルスチレン、モノクロロスチレン、*i*-ブチルスチレン等である。第一段階単量体混合物はアルキルメタクリレート、スチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル又はこれらの組合せ85ないし99.9重量パーセント、他の共重合性モノエチレン性不飽和単量体0.1ないし15重量パーセント、架橋性単量体0.05ないし5.0重量パーセント又はグラフト性単量体0.05ないし

5.0 重量パーセントを有しうる。

この第一段階で形成される重合体は25℃以上望ましくは60℃又はそれ以上のガラス転移温度を有さねばならない。ガラス転移温度及びその測定はポリマー・ハンドブック(Polymer Handbook) バンドラツプ(Bandrup)等、インターサイエンス・パブリツシャー・ディビジョン・オブ・ジェー・ウィリー・アンド・サン・インコーポレーテッド(Interscience Publishers, Div. of J. Wiley and Sons, Inc.) (1966), P. Ⅲ-61-Ⅲ-63; モノメリック・アクリリック・エステルズ(Monomeric Acrylic Esters)、リドル(Riddle)、レインホルド・パブリツシング・コーポレーション(Reinhold Publishing Corporation) (1954), pp 58-64 及びテー・ジー・フオックス(T.G. Fox,)「ビュレチン・オブ・アメリカン・フィズイツクス・ソサエティ(Bull. Am. Physios Soc.)」1巻、巻3, p. 123 (1956) で明らかな如く、この分野においてよく知られている。

透明グレージング物質用に望ましい。段階はメチルメタクリレート100重量パーセントから重合される。適当な系の典型的第一段階はアルキルメタクリレート99.5ないし98重量パーセント及び共重合性多官能架橋性単量体0.5ないし2.0重量パーセントから重合される。すべてがアクリル性である系の他の典型的第一段階はアルキルメタクリレート70ないし95重量パーセント及び共重合性モノエチレン性不飽和単量体5ないし30重量パーセントから重合される。他の典型的第一段階はアルキルメタクリレート70ないし95重量パーセント、共重合性モノエチレン性不飽和単量体5ないし30重量パーセント及び共重合性多官能架橋性単量体0.5ないし2.0重量パーセントから重合される。最後の典型的第一段階はアルキルメタクリレート98ないし99.8重量パーセント及び共重合性 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はジ酸のアリル、メタリル又はクロチルエステル望ましくはアリルメタクリレート又はジアリルマレートの0.2ないし2.0重量パーセントから重合される。

「共重合性モノエチレン性不飽和単量体」なる語は本分野でよく知られ、特許第3224996号;

第3284399号; 第3284545号; 第3288886号; 第3424823号; 第3485775号及び第3536788号によつて明らかな如く明瞭なものとして認識されている単量体の群をさす。これらの単量体は低級アルキルアクリレート及びメタクリレート、低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、ヒドロキシ低級アルキルアクリレート、ヒドロキシ低級アルキルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸等の如きアクリル性モノマーでありうる。

「多官能架橋性単量体」なる語は又よく知られており明瞭なものとして認められている群をなす。明細書及び特許請求の範囲に用いられているように

「多官能 架橋性単量体」はジ官能又はヒ官能架橋性単量体、即ち二つ以上の反応性又は官能基を含有する架橋性単量体同様二つの反応性又は官能基を含有する単量体を含む。この単量体はそれが存在している特定重合段階を均一に架橋する能力を有するものである。アルキルメタクリレート含有第一段階の場合にはこの能力を有する架橋性単量体は重合反応において平等に結合し、及び反応の完了の程度には無関係なものである。換言すれば、その消費割合は、主単量体、アルキルメタクリレートと事実上同じである、主にアルキルメタクリレートを含有する第一段階の架橋性単量体としてはエチレングリコールジメタクリレート; 1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート; 1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、及びプロピレングリコールジメタクリレートの如きアルキレングリコールジメタクリレートの使用が望ましい; 主にスチレン又は置換スチレンを含有する第一段階には望ましい架橋単量体はシビニルベンゼン又はトリビニルベンゼンの如きポリビニルベンゼンであり; 主にアクリロニトリルを含有する第一段階ではエチレングリコールジアクリレート、1, 3-又は1, 4-ブチレングリコールジアクリレート等の如きアルキレングリコールジアクリレートが望ましい; 単量体の混合物の場合には架橋剤の混合物が望ましい。

第一段階及び/又は逐次生成重合体の次の段階はグラフト性単量体を含有する単量体混合物から重合されうる。これらのグラフト性単量体には共重合性の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はジ酸のア

11

リル、メタリル又はクロチルエステルよりなる。望ましいグラフト性単量体はアクリル酸；メタクリル酸、マレイン酸及びフマル酸のアリルエステルである、他の適当なグラフト化剤はオーエンス (Owens) の特許願昭45-120560号 (1970年12月28日出願) によつて開示されている。

グラフト化剤の重要な特性は不飽和基の単量体のエステル部分に対する関係である。エステルの共轭不飽和酸の部分はそれが使用される特定段階の重合におけるアリル、メタリル又はクロチル基よりはるかに早く反応しこの段階に化学的に結合する。このようにアリル、メタリル又はクロチル基の実質上の部分は次の段階の重合の間、反応に有効に存在して、2段階の間にグラフト結合を与えらる。

グラフト化剤の存在しないときでもある種のグラフト又は他の架橋が段階の間の附着の上昇を与える。しかし、多くてもこれは後段の重合体の約5ないし7%が前段に附着し一般には事実上より少ない。上述のようにグラフト化剤の使用は、次段階の約5%ないし95%以上の附着が得られる。附着に影響する要因には、架橋剤の量、グラフト化剤の量 (これはある程度架橋剤として使用する) 段階の相対量及び段階の分子量がある。本発明の目的のために架橋剤及びグラフト化剤の相対割合はエラストマー段階への第三段階の附着が少なくとも20%を与えるように調整されねばならない。一般には約0.5%のグラフト化剤はこの最少量の附着を与える。本発明の望ましい実施においては (B段階及びC段階の間の附着量は約75-100%の範囲にあるべきである。

第二段階においてブタジエン、置換ブタジエン又はアルキルアクリレート及び他の共単量体は、もしあれば、第一段階生成物の存在下に重合される。この第二段階重合は上及び/又は内で物理的に絡まつて及び少なくとも一部は第一段重合によつて生成した硬質重合体と化学的に結合してエラストマー重合体段階を形成する。第二段階の間追加の開始剤は添加されうるが、しかし事実上新しい追加の別の粒子は生成されない。

この第二段階はブタジエン、置換ブタジエン、そのアルキル基が炭素原子1ないし8望ましくは1ないし4を有するアルキルアクリレート又はこ

12

れらの組合せ50ないし99.9重量パーセント、共重合性モノエチレン性不飽和単量体0ないし49.9重量パーセント、共重合性グラフト性単量体0.1ないし5.0重量パーセント及び共重合性加橋性単量体0ないし5.0重量パーセントの混合物の重合生成物である。この第二段階単量体混合物はブタジエン、置換ブタジエン、アルキルアクリレート又はその混合物70ないし99.5重量パーセント、共重合性モノエチレン性不飽和単量体0.5ないし30重量パーセント、架橋剤0.05ないし5.0重量パーセント又はグラフト化剤0.05ないし5.0重量パーセントを有し得る。望ましくは第二段階はアルキルアクリレート、望ましくはブチルアクリレート、及び/又はブタジエン70ないし99.5重量パーセント、共重合性モノエチレン性不飽和単量体望ましくはスチレン10ないし25重量パーセント及びグラフト化剤望ましくはアリルメタクリレート又はジアリルマレート0.5ないし5.0重量パーセントの単量体混合物の重合生成物である。重量パーセントは第二段階単量体混合物の全重量を基準にしている。

第二段階の適当なアルキルアクリレートはアルキル基中に炭素原子1ないし8、望ましくは1ないし4を有するものである。アルキル基は直鎖又は分枝鎖でありうるが望ましくは直鎖である。望ましいアルキルアクリレートはn-ブチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート及びイソブチルアクリレートである。望ましい置換ブタジエンはイソブレン、クロロブレン及び2,3-ジメチルブタジエンである。本段階のエラストマーは25℃又はそれ以下のガラス転移温度を有するものである。望ましくは10℃以下のガラス転移温度を有するこれらのエラストマーであり、最も望ましくは-10℃以下のガラス転移温度を有するこれらのエラストマーである。これら記載したガラス転移温度は変性剤のエラストマー部分にのみを指し、エラストマーの粒子上又はその中に物理的又は化学的に附着した引続く段階又は他の重合体を含んでいないし又その単量体が他の重合生成物の不存在下に反応させられたときのエラストマーを特徴づける温度である。

共重合性架橋性単量体はエラストマー段階を均一に架橋する能力を有するものである。主にアル



13

キルアクリレートを含むエラストマー段階に望ましい架橋性単量体はエチレングリコールジアクリレート、1, 2-又は1, 3-ブチレングリコールジアクリレート及び1, 3-又は1, 4-ブチレングリコールジアクリレートの如きアルキレングリコールジアクリレートである。主にブタジエン又はブタジエン及びスチレンの重合体のエラストマー段階は望ましい架橋剤としてジビニルベンゼン及びトリビニルベンゼンの如きポリビニルベンゼンを有する。アルキルアクリレート、10  
ブタジエン及びスチレンの組合せは望ましい架橋単量体として上記したものゝ組合せを有する。全アクリル系のすべてに対して望ましいアクリレートは $\alpha$ -ブチルアクリレートであり、望ましい共重合性架橋単量体は1, 3-ブチレングリコール15  
ジアクリレートである。

共重合性モノエチレン性不飽和単量体及び共重合性グラフト単量体は第一段階の形成に適當なものとして記載したものに加えてスチレン、置換スチレン及びモノエチレン性不飽和単量体の場合の20  
アルキルメタクリレートである。

第二段階においてヒドロキシ低級アルキルアクリレート、ヒドロキシ低級アルキルメタクリレート、アクリロニトリル、スチレン及び $\alpha$ -メチルスチレンの如き置換スチレンは特に適當な共重合25  
性モノエチレン性不飽和単量体であり、スチレン及びヒドロキシエチルメタクリレートは望ましいものである。

上述したようにエラストマー段階中のグラフト単量体の含有は完全には理解されていないような30  
形で作用する。しかしグラフト単量体の含有は架橋単量体単独の含有とは違つた形で作用する。ブチレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン等の如き架橋剤の含有はエラストマー段階を効果的に架橋するが有意なグラフト化を与えない。35  
本発明の利点を得るためにはエラストマー及び最終硬質段階の間にグラフト化を与えることが必要である。本発明のエラストマー段階中のグラフト単量体の含有は、透明及び半透明物質において当初又は水、温度変化及び/又はストレス曝露による40  
ヘイズ値を減少する；不透明物質においてはグラフト化剤の含有は温度変化及び/又はストレスによつて生ずる色の変化を減少する。グラフト単量体はエラストマー及び硬質相の間の界面にヘイ

14

ズの生成がマイクロボイドの生成のないよう効果的に除去するように影響すると仮定される。繰返すがこの仮定は未証明であり拘束されると考えるべきではない。本発明の利点はエラストマー段階が重合の最終の段階としてのエラストマー粒子に最終の硬質熱可塑性プラスチックが充分附着しないような余りにも少量のグラフト単量体とともに重合されたとき、又はエラストマー上に最終硬質段階が全く重合されないとき即ちエラストマー段階及び最終硬質物質が別別に製造され後で組合されたときには実現しないことが現察されている。

エラストマー段階及び最終硬質段階の間の附着の度合は多くの要因の函数であるけれども一次的には最終硬質段階の重合が開始するときの第二のエラストマー段階の「表面」のグラフト単量体からの残留不飽和度によると信じられている。最終の兩段階の間の附着の度合における重要な考慮はエラストマーに附着する全硬質段階のパーセントではなくむしろ中間エラストマー段階に附着した最終硬質段階の相対的な割合が重要である。附着した最終硬質物質の量は重合体又は重合体混合物中の全最終硬質段階物質から抽出できる最終硬質段階物質の量を差引いたものところでは考えられる。抽出できる最終硬質段階物質の量は重合体0.5gをアセトン20mlで繰返し抽出し、アセトン溶解及び不溶解分の回収及びその量の測定によつて測定される。附着量は  $\frac{\text{硬質段階附着量}}{\text{エラストマー段階量}}$  と

定義される。所望目的に合致する最少附着量は約0.20即ち20%であることが見出されている。この附着量は本発明によつて製造された組成物によつて与えられている。約20%以下の附着量では本発明の利点は急速に減少し約15%以下ではかかる利点は事実上失われる。上限の極限の存在は見出されていないけれども約250%の過剰及び特に約300%以上の如き非常に高い量では熱可塑性組成物の流れ特性は有害に影響される。甚だ硬くかつ粘重な物質は成形が困難である。

最終硬質段階はアルキル基が炭素原子1ないし4を有する望ましくは炭素原子1のアルキルメタクリレート、スチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びそれらの組合せから選択された単量体70ないし100重量パーセント、他の共重合性エチレン性不飽和単量体



15

0ないし30重量パーセント及び共重合性多官能架橋性単量体0ないし10重量パーセントの混合物の重合生成物である。これら単量体のすべては第一段階の生成に適當であると記述したものである。最終硬質段階単量体混合物はアルキルメタクリレート、スチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル又はそれらの組合せ85ないし99.9重量パーセント、他の共重合性モノエチレン性不飽和単量体0.1ないし15重量パーセント又は架橋剤0.05ないし5.0重量パーセントを有する。一般には最終硬質段階は多官能架橋単量体及び/又はメルカプタン、ポリメルカプタン及びポリハロゲン化合物を含む連鎖移動剤の添加を除いては硬質熱可塑性プラスチックの組成と同じ組成を有する。一般にはしかし最終又は第一硬質段階は硬質熱可塑性プラスチックと同じ単量体から重合されることが必要でなく又特定の硬質段階そのものも同じ単量体から重合される必要もない。全アクリル系の最終段階に使用されるC<sub>1</sub>ないしC<sub>4</sub>アルキルメタクリレートにはメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート等が含まれる。適当なアルキルアクリレートはアルキル基に炭素原子ないし4を有するものである。エチルアクリレートはこの段階に望ましいアルキルアクリレートである。全アクリル系の望ましい最終段階はメチルメタクリレート90ないし99.5重量パーセント及びアルキルアクリレート0.5ないし10重量パーセントである。最終又は硬質段階の性質の重要な制限はそのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)である。最終段階のT<sub>g</sub>は25℃以上、望ましくは50℃又はそれ以上であるべきである。さらに成形粉用には硬質最終段階は50,000ないし1,000,000の範囲の粘度平均分子量を有することが重要である。望ましくは分子量は50,000ないし250,000である。この分子量は最終段階重合の間この分野の公知の方法によつてメルカプタン、ポリメルカプタン及びポリハロゲン化合物を含む連鎖移動剤の使用によつて制御することができる。

透明組成物の製造には屈折率及び/又は段階の粒子大きさを制御することが重要である。かかる重合体の屈折率の制御は異なる単量体の種類の割合のバランスによつて達成され、粒子の大きさの

16

制御は乳化剤の種類及び量、開始剤の種類及び量及び温度のバランスによつてこの分野の技術者によく知られている如く達成することができる。

本発明の望ましい逐次生成重合体は非エラストマー第一段階、第二のエラストマー段階及び最終の比較的硬質段階からなる三段階物質である。しかし少くとも三つのかかる段階が硬質段階、エラストマー段階、硬質段階が逐次存在する限り、本発明は広い範囲において3以上の段階の逐次生成重合物を包含する。このように本発明は交互の硬質及びエラストマー段階のいくつかの中間段階を有する組成物又は異なる割合で異なる単量体又は同じ単量体から重合されたいくつかの初・中間又は最終段階を有する組成物を包含する。

逐次生成重合体は他の硬質熱可塑性プラスチック一般には重合体の最終硬質段階と同じ性質の硬質熱可塑性プラスチックのその衝撃性を変性するための添加剤として使用される。かかる場合重合体は処理性、加工性、分散性において先行技術物質より優れている。タック(tack)及び粘着性のため最終エラストマー段階を有する添加物が硬質熱可塑性プラスチックにブレンドされるとき非常な困難を生ずる。本発明の重合体は粘着でなく又粒子は通常の処理条件で重合しない。このように本発明の重合体は少くとも普通に用いられている意味でのエラストマーの「マスター・バッチ(master batch)」に類似すると考えられる。衝撃耐性を与えるのは逐次生成重合体のエラストマー段階であるので、重合体は硬質熱可塑性プラスチックに開示された割合によつてエラストマー段階の使用割合が与えられるような割合で添加され、又重合体の硬質段階はかかるブレンドの割合を決定する全硬質熱可塑性プラスチックの一部と考えられる。

逐次生成重合体及び硬質熱可塑性プラスチックのブレンド中のエラストマー段階の量はエラストマーの種類、硬質熱可塑性重合体の種類、及び最終生成物の所望物理的性質によつて大きく変化する。一般に加工及び物理的性質の有意なかつ商業的に重要な改良を与えるために成形組成物中に少くとも1.0重量パーセントのエラストマー段階を含有することが望ましい。エラストマー濃度が50重量パーセントを超えて増加するにつれ、組合せの種の物理的性質の逆の影響がある。高エラ

17

ストマー濃度で逆に影響される物理的性質にはモジュラス、硬さ、高温収縮及び透明処方におけるニグりが含まれる。望ましくは、エラストマー段階の含量は成形又は熱成形性組成物の重量の2ないし35パーセントの範囲であり、より望ましくは15ないし35重量パーセントの範囲、最も望ましくはブレンドの20ないし30重量パーセントの範囲に存在することである。全多相逐次生成重合体の熱可塑性プラスチックに対する割合からみると本発明の組成物は熱可塑性プラスチック約10ないし96望ましくは40ないし85重量パーセント及び逐次生成重合体90ないし4望ましくは15ないし65重量パーセントを含む。

多段重合体及び硬質熱可塑性プラスチックのブレンドは公知のいずれの方法によつても達成される。硬質熱可塑性プラスチック又は重合体は硬質熱可塑性プラスチックの製造に用いられる単量体混合物又は単量体—重合体シラップ状混合物中に重合体を懸濁して製造され、これらはともに所望の硬質熱可塑性重合体を生ずる。重合体はキャストイング(casting)混合物中に水又は有機化合物中のエマルジョン、サスペンション又はアスページョンの形で入れられることができる。水又は有機化合物はキャストイングの前又は後に除去して硬質熱可塑性プラスチックにすることができ、重合体硬質熱可塑性プラスチックのブレンドは成形用組成物を製造するために押出機、ロールミル又は類似装置中で良分散混合物を形成するため粉碎することができる。重合体及び硬質熱可塑性プラスチックは水又は非水系中のエマルジョン、サスペンション又は溶液中にある間にブレンドされることができ、粒子は水又は有機化合物から凝固、噴霧乾燥又は公知の分離法によつて分離され及び介在する乾燥工程で又はなしにさらに処理される。多段階重合体及び硬質熱可塑性プラスチックの他の便利なブレンド法は硬質熱可塑性プラスチック用の未重合単量体中に比較的乾燥凝固した又は噴霧乾燥した重合体を懸濁させ、単量体がそこに混合しているエラストマーと重合して硬質熱可塑性プラスチックを形成させることによるものである。次いでバルク(bulk)キャストイングは造粒され押出機、ミル又は射出成形装置で加工される。或は又、懸濁した多段重合体を含む単量体混合物は公知技術によつてガラス又は金属板の間

18

でシートにキャスト成形することができる。この方法はグレージング物質を製造するのに望ましい。

本発明のブレンド組成物は又硬質熱可塑性重合体のエマルジョン又はサスペンションを多段重合体エマルジョンと単に混合して製造することができる、これはエマルジョン又はサスペンション中で重合体を製造することによつて達成される。追加の乳化剤又は懸濁剤が新しい粒子を発生させるのに添加することができる。硬質熱可塑性重合体を製造するのに用いられる単量体系は次いで直接サスペンションに添加され重合される。このように多段変性剤及び硬質熱可塑性重合体は同一のエマルジョン又はサスペンション中で製造され、洗滌分離され直接ボツトの成形用組成物として処理される。

本発明の組成物の硬質熱可塑性物質はアルキル基が炭素原子1ないし4を有するアルキルメタクリレート、スチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びそれらの組合せからなるグループから選択された単量体の主要部(例えば50以上ないし100%)望ましくは75ないし100%の単量体混合物から重合されていることに特徴づけられる。変性なしではこの種の硬質熱可塑性重合体は満足な衝撃耐性に欠ける。本明細書における種類及び使用される硬質熱可塑性重合体はアルキル基が炭素原子1ないし4望ましくは1個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート、スチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びそれらの組合せからなる群から選択された単量体及び物理的性質のよく知られたバランスを与えるための少量、望ましくは0ないし25パーセントの他のモノエチレン性不飽和単量体単位のより狭く考えられた重合体でありうる。

アルキルメタクリレートはアルキル基が炭素原子1ないし4を含むものであり、望ましくはアルキルメタクリレートはメチルメタクリレートである。

本明細書において用いられているようにアルキル群には又ブリッジ(bridge)した又はブリッジしていないシクロアルキルが含まれ、一方アリル群にはアラルキル及びアルカリルが含まれる。これらの基はすべて置換又は未置換でありうる。

置換スチレンには $\alpha$ -メチルスチレン、ビニル

19

トルエン、ハロステレン、イソブチルスチレン等が含まれる。望ましくはスチレン及び $\alpha$ -メチルスチレンである。

置換アクリロニトリルにはメタクリロニトリル、 $\alpha$ -メチレングルタロニトリル、 $\alpha$ -エチルアクリロニトリル、 $\alpha$ -フェニルアクリロニトリル等が含まれる。望ましくはアクリロニトリル及びメタクリロニトリルである。

これらの硬質熱可塑性プラスチックは多くの一般用には約20℃以上、望ましくは約50℃以上10の熱変形温度を有する。

本発明の適当な硬質熱可塑性プラスチックにはアルキル基が炭素原子1ないし4望ましくは1個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート、スチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びそれらの組合せからなる群から選択された単量体50以上ないし100パーセント及び他のアルキル及びアリールメタクリレート、アルキル及びアリールアクリレート、アルキル及びアリールアクリルアミド；ハロゲン、アルコキシ、アルキルチオ、シアノアルキル、アミノ、アルキルチオールエステル及び他の置換体、ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルアミド、ビニルケトン、ビニルハライド、ビニリデンハライドの如き置換アルキル及びアリールメタクリレート及びアクリレート、及びオレフィンの如き共重合性モノエチレン性不飽和単量体0ないし50パーセント以下の共重合体、三元重合体（ターポリマー）、及び四元重合体（テトラポリマー）が含まれる。一般には選択された共単量体系は軟くなるので所望の硬さ特性を保持するためにはより少量が使用される。

ここに特許請求の範囲としていふように組成物には生成物を安定化する及び酸化、熱、及び紫外線劣化を抑制する化合物及び物質が含有されるのが通常慣例である。この実施は本発明の範囲に含まれ使用する安定剤は通常インターポリマー（interpolymer）組成及びインターポリマー組成の他物質とのブレンド物に組込まれる。安定剤は組成及び／又は組成がブレンドされる物質が形成される重合工程から最終製品を形成する最後の段階にも含まれることができる。安定剤は物質が保護されることが出来る前の劣化の促進を防止するためかかる重合体の寿命の早期に含有されるこ

20

とが望ましい。従つて望ましい実施は、もし適合できるなら重合工程に又は重合から得られた重合体エマルジョンに安定剤が含まれることである。

本発明の物質に有用な酸化及び熱安定剤は一般に添加重合体に使用されるものである。これには例えばヒンダード（hindered）フェノール、ヒドロキノン、ホスファイト及びこれらの群の多種の置換物及びそれらの組合せが含まれる。

紫外線安定剤も又添加重合体に一般に使用されるものが使用できる。紫外線安定剤の例には種類の置換されたレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン等が含まれる。

本発明の物質の他の含有物にはステアリン酸、ステアリンアルコール、エイコサノール、及び他の公知の種類の如き潤滑剤、アントラキノン・レツド等の如き有機染料、フタロシアニン・ブルー等の如き有機顔料及びレーキ及び二酸化チタン、酸化カドミウム等の如き無機顔料を含む着色剤、カーボン・ブラック、無定形シリカ、アスベスト、ガラス繊維、炭酸マグネシウム等の如き充填剤及び特殊エクステンダー（extender）、ジオクチルフタレート、ジベンジルフタレート、ブチルベンジルフタレート、炭化水素油等の如き可塑剤が含まれる。

かかる物質の若干についてのみ特に述べたけれども他のものを除外しようとするものではなく、記述は単に例示にすぎず、各種の添加剤は普通であり、この分野でよく知られているように本発明の物質中の含有に等しくよく適合する非常に多くの物質が含まれる。

本発明の物質中のかかる含有はこの分野の通常の技術者によく知られた技術によつて、普通に使用される割合で製造のどの段階でもなされることができる。

本発明の実施のこの分野の技術者の理解に資するため次の操作態様が例示的に示される。特記なき限り部及びパーセントは重量による。実施例において次の略語が使用される：アクリロニトリル（AN）、アリルメタクリレート（ALMA）、ブチルアクリレート（BA）、ブタジエン（Bd）、ブチレングリコールジアクリレート（BDA）、ジアリルマレート（DALM）、ジビニルベンゼン（DVB）、エチルアクリレート（EA）、メチルメタクリレート（MMA）、 $\alpha$ -メチルスチレン

21

( $\alpha$ -MeS) 及びスチレン (S.)、斜線(/)は共重合して単一段階を形成する選定された単量体を分けるのに使用され、二重斜線(//)は異なる段階の単量体を分ける。ここに使用されたASTM法及びVHIT試験はオーエンスの特願昭45-120560号(1970年12月28日出願)に与えられている。

#### 実施例 1

本実施例はMMA/DALM//BA/BDA/DALM//MMA/EA;25/0,06//50/0.1/0.4//24/1 (重量部)組成の多段逐次生成重合体の製造を例示する。

メチルメタクリレート25部及びジアリルマレート0.05部の充填単量体は乳化剤としてソジウムジオクチルスルホスクシネートを用い、pHを15制御するため炭酸カリウムを用いて水中に乳化される。充填単量体は過硫酸カリウムを用いて高温で重合される。ブチルアクリレート50部、1,3-ブチレンジグリコールジアクリレート0.1部及びジアリルマレート0.4部の第二充填単量体が次いで予め形成された重合体エマルジョンに添加され、新しい粒子の有意数の形成を防止するため添加石鹼量を制御して過硫酸カリウムを用いて高温で重合される。次いでメチルメタクリレート24部及びエチルアクリレート1.0部の第三充填単量25体が上記重合体エマルジョンに添加され高温で過硫酸カリウムを用いて重合され、この間添加石鹼量は新粒子の有意数の形成を防止するため制御される。硬質ポリ(メチルメタクリレート)相の分子量を制御するため連鎖移動剤が添加されうる。30重合体は凝結又は望ましくは噴霧乾燥によつて分離される。

この硬質コア熱可塑性物質はポリ(メチルメタクリレート)成形用粉末ペレット(MMA/EA =

22

96/4)50%と溶融温度300℃、ダイ圧力850 psigで押出機中のブレンドによりブレンドされ、エラストマー25.1%を含有する半透明、硬質熱可塑性プラスチックを与える。次いで試験片はブレンドから射出成形される。曲げ弾性率(flexural modulus)190000 psi;アイゾットノッチ付衝撃値0.84 ft.lb/inノッチ(23℃);0.66 ft.lb/inノッチ(0℃)及び0.59 ft.lb/inノッチ(-18℃)(すべて1/4バーで測定);23℃で全白色光透過37%、ヘイズ62%、0℃及び70℃で又は80インチ・ポンドで衝撃されたときにこの両者の変化は5%以下である。ペレットはシートに押出され上に示したと同じ性質を有する清澄半透明シートを与える。

#### 実施例 2-7

一連の多段逐次生成インターポリマーが本発明のヘイズ耐性・高衝撃硬質熱可塑性プラスチックを例示するために製造されている。硬質熱可塑性重合体とのインターポリマーのブレンドにおける最終硬質段階の量の影響を示すために組成が変化されている。実施例1の手順に従つて6種の異なる組成物が製造され試験されている。結果は第1表に報告されている。第1表にはオーエンス(Owens)の方法(特願昭45-120560号)によつて製造された硬質熱可塑性重合体の硬質コア(第一段)のない2段階インターポリマーのブレンドの試験データも含まれている。第1表のデータから最終硬質段階の10%以上を有する硬質コアインターポリマーは硬質コアなしで製造された物質より優れ、又最終硬質段階10%又はそれ以下を有する多段逐次製造物質より優れていることが明らかである。

第 1 表

## 硬質熱可塑性プラスチック 曲げ弾性率

## 硬質コア熱可塑性物質

実施例	組 成		重量%	MMA/EA=製造	X10 <sup>-3</sup>	重量%	psi	アイ/ポイント	#	ストレス		ヤング		ヘイズ%	
										白化	化	0℃	23℃	0℃	23℃
	MMA/ALMA/BA/S/ALMA/MMA/EA														
2	30/006/40.5/9.5/10/19.2/0.8		50	96/4エマルジョン	110	25.2	179	1.14	60	100	6.3	6.0	6.5		
3	37.5/0075/38.5/9/0.95/1.44/0.6		52.6	96/4、	120	25.2	-	0.80	80	120	5.2	5.0	5.7		
4	40/008/40.5/9.5/10/9.6/0.4		50	96/4、	120	25.2	-	0.33	40	80					
5	42.5/0085/42.5/10/1.05/4.8/0.2		50	96/4、	120	26.5	-	0.25	30	60					
6	MMA/ALMA/BA/S/ALMA=		50	96/4、	120	27.7	-	0.15	-	-					
	45/009/44.55/10.45/1.1														
7	MMA/ALMA/BA/S/BDA/ALMA/MMA/EA=		62.5	96/4、	120	25.2	210	0.80	60	120					
	30/006/32.4/7.6/0.2/0.4/28.8/1.2														
	BA/S/HPMA/BDA/ALMA/MMA/MA		42.9	96/4、	155	30	210	0.70	10	60	12.3	3.9	11.2		
	56.4/12.6/1.0/0.35/0.14/28.5/1.5														

# 1/4" ノッチ付、アイソット衝撃値 ft.lb/in ノッチ

25

## 実施例 8

MMA/ALMA/BA/S/BDA/ALMA/MMA/EA=30/0.1/33/7/0.1/0.7/28.5/5/1.5の組成の重合体を含有するエマルジョンが実施例1の手順によつて製造される。エマルジョンは水100部当り塩化カルシウム2部を含有する急速に攪拌されている水溶液10部にエマルジョン1部を注加して凝固される。コアギュラムは水で洗滌され乾燥される。次いで乾燥した多段逐次重合した重合体(62.5部)が押出機中で実施例1の硬質熱可塑性プラスチック37.5部とブレンドされ押出物はペレットに切断される;試験片はペレットから射出成形される。ブレンド物の物理的性質は次の如くである。

曲げ弾性率 210000 psi  
アイゾット衝撃値 0.85 ft.lb/in  
(1/4" バー、23℃) ノツチ

この物質は80インチ・ポンドの力を有する投射物で衝撃を与えたとき永久白化は示さない。

## 実施例 9

MMA/DALM/BA/S/DALM/MMA/EA=20/0.05/41/9/1.0/28.8/1.2の組成の多段逐次生成重合体はエマルジョン中で製造され、これは分子量150000 MMA/EA=96/4 重合体を含有する等量のエマルジョンとブレンドされる。エマルジョン・ブレンド物は噴霧乾燥されて粉末を与えこれはロール・ミルで溶解される。ロール・ミルからの物質は、スラブ(slab)に圧縮成形される。物理的性質は次の如くである。

曲げ弾性率 200000 psi  
アイゾット衝撃値 0.75 ft.lb/in/ツチ  
(1/4" バー、23℃)

この物質は全白色光の88%を透過し、23℃で6.0%ヘイズ、0℃で6.3%ヘイズ、70℃で6.5%ヘイズ及び72時間50℃で相対湿度100%に曝露して7.2%ヘイズを有した。60インチポンドの適用力で永久ストレス白化は示さない。

## 実施例 10

MMA/1,3-ブチレン グリコール ジメタク リレート/DALM/2-エチルヘキシルアクリレート/S/ALMA/MMA/EA=37.5/0.4/0.1/38.5/9/1.4/14.4/0.6の組成の多段逐次製造熱可塑性重合体は実施例1の手順で製造される。インターポリマー・ラテックスは25%のエラス

26

トマー段階を含有するブレンドを与えるために昇圧に維持したスターブド・スクリュー

(starved - screw)脱揮発物押出機中の熔融した実施例1の硬質熱可塑性プラスチックに直接添加される。水はブレンド物から液相に除去される。少量の残留水分及び未重合単量体は押出機のバレル(barrel)から減圧下にベントされる。ブレンド物はダイから押出され造粒成形粉を与えるために切断される。

次いでスラブに成形されたものは次の性質を有する。

曲げ弾性率 185000 psi  
アイゾット衝撃値 0.77 ft.lb/in  
(1/4" バー、23℃) ノツチ  
DTUFL(264 psi) 80℃  
TWLT 87.5%  
ヘイズ 5.0%(23℃)  
5.2%(0℃)  
5.7%(70℃)

ストレス白化 無視可能(適用力 80インチ・ポンド)

押出機中のブレンド物はシート・ダイを通して押出され、磨きロールを通して次の性質を有する厚み1/8"のシートを与える。

曲げ弾性率 190000 psi  
アイゾット衝撃値 1.1 ft.lb/in ノツチ  
(1/8" バー、23℃)  
TWLT 89.5%  
ヘイズ(23℃) 3.7%  
DTUFL(264 psi) 8.2℃

窓枠に取付けたシートは投石によつて破壊も永久ストレス白化も示さない。

## 実施例 11

S/ALMA/Bd/S/ALMA/S=25/0.1/35/15/0.5/25の組成の多段逐次生成重合体は実施例1の手順で製造されている。熱可塑性プラスチック・エラストマー含有重合体は噴霧乾燥で分離されエラストマー相20重量パーセント濃度を与えるためロール・ミルでポリスチレン粒子とブレンドされ、ブレンド物は次の性質のスラブに圧縮成形される。

曲げ弾性率 250000 psi  
アイゾット衝撃値 0.8 ft.lb/in ノツチ  
(1/4" バー、23℃)

27

ビカー軟化温度 200下

この物質は23℃で10%ヘイズの清澄であり、これは0℃又は70℃で評価量の変化がない。

70インチ・ボンドの適用力でストレス白化がない。

## 実施例 12

MMA/ALMA/イソブチル アクリレート/  
ALMA/MMA/S=30/0.06/40/0.8/26/4

の組成の多段逐次製造熱可塑性重合体は実施例2

の手順で粉末として製造される。粉末(50部)10

は分子量125000のMMA/S=65/35 共重

合体50部とロール・ミルでブレンドされ、ブレ

ンド物は圧縮成形され、弾性率200000、アイ

ゾット・ノッチ付衝撃値1.0 ft. lb/in ノツ

チ(1/8" バー)、ビカー軟化温度190下の15

半透明スラブを与える。この物質は80インチ・

ボンドの力で衝撃されたときヘイズの永久上昇は

示さず、60インチ・ボンドの力で衝撃されたとき

に顔料充填試料は色の永久変化を示さない。

## 実施例 13

本実施例はMMA/ALMA/Bd/ALMA/MMA/  
ALMA/S/AN=30/0.06/40/0.2/10/0.1/

14/6の組成の多段逐次製造重合体の製造を例示

する。メチルメタクリレート30部及びアリルメ

タクリレート0.06部の充填単量体は乳化剤とし25

てソジウムドデシルベンゼンスルホネートを使用

して水に乳化される。開始剤として過硫酸ナトリ

ウムを使用し高温で重合される。第二段階は第一

段階の存在下にソジウムホルムアルデヒドスルホ

キシレート0.12部及び乳化剤4部を添加し次い30

でブタジエン40部及びアリル・メタクリレート

0.2部及びクメンヒドロペルオキシド0.24部の

混合物を徐々に添加して重合される。第三段階は

初めの2段階の存在下に過硫酸ナトリウム、メチ

ルメタクリレート10部及びアリルメタクリレー

ト0.1部を、新しい粒子の有意数の生成を防止す

るために加えるソジウムドデシルベンゼンスルホ

ネートの量を制御しながら添加して重合される。

第四段階は次いで先行した3段階の上に高温で、

スチレン14部及びアクリロニトリル6部の混合40

物を、新しい粒子の有意数の生成を防止するため

に加えるソジウムドデシルベンゼンスルホネート

の量を制御しながら過硫酸ナトリウムで重合され

る。重合体はエマルジョン100部を塩化カルシ

28

ウム10部を含有する水500部に混合物を攪拌

しながら注加し、コアギュラムを洗浄乾燥して粉

末として分離される。エラストマーを含有する重

合体粉末(40部)はS/AN=70/30の共

5 重合体60部とロール・ミルでブレンドされる。

ブレンド物は圧縮成形され、アイゾット衝撃値

(ノッチ付)(1/8" バー)3.5 ft. lb/in

ノッチ及びビカー温度200下を有する不透明ス

ラブを与える。顔料充填試料は80インチ・ボン

ドの力をうけたとき永久色変のないことを示す。

## 実施例 14

MMA/ALMA/BA/ALMA/S/AN=30/0.1/

40/1.0/28/12の組成の多段逐次生成重合体

粉末は実施例2の手順で製造分離される。インタ

ポリマー粉末はB/AN=68/32の共重合体

とロール・ミルでブレンドされ、ブレンド物は次

の性質の不透明スラブに成形される。

アイゾット・ノッチ  
付衝撃値 1.1 ft. lb/in ノッチ

(1/8" バー)  
ビカー軟化温度 200下

引張りヤング率 350000 psi  
顔料充填試料は60インチ・ボンドの力で衝撃

を与えて永久色変を示さない。

## 実施例 15

本実施例はS/AN/ALMA/BA/ALMA/S/  
ALMA/BA/ALMA/S/AN=14/6/0.04/25

/0.5/10/0.3/25/0.75/14/6の組成の5段

階逐次製造熱可塑性インタポリマーの製造を例示

する。

スチレン14部、アクリロニトリル6部及びア

リルメタクリレート0.04部の充填単量体はソジ

ウムジオクチルスルホスクシネートを乳化剤に用

い、pHを制御するため過硫酸ナトリウムを用い

て水中に乳化される。充填単量体は高温で過硫酸

ナトリウムを用いて重合される。次いでブチルア

クリレート25部及びアリルメタクリレート0.5

部の第二充填単量体は予め重合した重合体エマル

ジョンに添加され、過硫酸ナトリウムを用いて高



## 29

部の第四の単量体充填及び最後にスチレン14部及びアクリロニトリル6部の第五の単量体充填で繰返される。5段階逐次製造重合体40%を含有するエマルジョン50部にS/AN=70/30の共重合体40%を含有するエマルジョン1200部が添加される。エマルジョン・ブレンドは急激に攪拌された塩化カルシウムの2%水溶液5容量にブレンド1容量を注加して凝固される。約14.7%のエラストマーを含有する分離した熱可塑性プラスチックは水で洗浄され真空で乾燥され、ダイを通して厚み約1/8"のシートに押出される。物理的性質は次の如くである。

曲げ弾性率	250000 psi
アイゾット衝撃値	4 ft.lb/in ノツチ (ノツチ付1/8"バー)
DTUFL (264psi)	180°F
TWLT	85%
ヘイズ	12%

ヘイズ値は低又は高温で事実上不変化であり、試験片が7フィート・ポンドの力を受けたとき永久変化は受けない。

## 実施例 16

実施例2の手順で製造分離されたMMA/S/AN/ALMA/Bd/S/DALM/MMA/S/AN=1225/1225/105/0.1/33/12/0.5/7/7/6の組成の3段階逐次生成インターポリマー(30部)がMMA/S/AN=35/35/30の三元重合体70部とロール・ミルでブレンドされる。約13.5%のエラストマーを含有するブレンド物は次の性質の清澄なスラブに圧縮成形される。

曲げ弾性率	270000 psi
アイゾット衝撃値	4.5 ft.lb/in ノツチ (1/8"バー、23℃)
DTUFL	80℃
TWLT	86%
ヘイズ	11%

ヘイズは0℃及び70℃で変らない。試験片が80インチ・ポンドの力を受けてヘイズの永久増加はない。

## 実施例 17

MMA/αM S/ALMA/BA/ALMA/MMA/α-MeS/ALMA/BA/ALMA/MMA/α-M S/EA=15/5/0.05/20/0.6/15/5/0.4/20/0.6/14/5/1の組成の5段階逐次生成インター

## 30

ポリマーは実施例pの手順によつてエマルジョン中に製造される。5段階逐次生成インターポリマー40%を含有するエマルジョン500部にMMA/S/EA=74/25/1の組成の三元重合体40%を含有するエマルジョン500部が添加される。エマルジョン・ブレンドは噴霧乾燥され、噴霧乾燥された粉末は可溶性物質を除去するため水で洗浄され、次いで粉末は乾燥され、次の性質を有する厚み約1/8"のシートに押出される。

アイゾット衝撃値	1.3 ft.lb/in ノツチ (1/8"バー、23℃)
DTUFL	90℃
TWLT	87%
ヘイズ	11%

15 ヘイズは高又は低温で事実上不変化がなく、試験片が70インチ・ポンドの力を受けたとき永久増加は受けない。

## 実施例 18

MMA/S/ALMA/BA/ALMA/MMA/S/ALMA/BA/ALMA/AN/S=10/10/0.05/25/0.75/5/5/0.2/25/0.75/14/6の組成の5段階逐次生成インターポリマーは実施例9の手順によつてエマルジン中に製造される。40%の5段階逐次生成ポリマーを含有するエマルジョン250部に40部のAN/S=70/30共重合体を含有するエマルジョン750部が添加され、エマルジョン・ブレンドは噴霧乾燥されて粉末を与え、これはロール・ミルで粉碎され次いで次の性質の清澄なスラブに圧縮成形される。

アイゾット衝撃値	2.1 ft.lb/in ノツチ (1/8"バー、23℃)
ビカー軟化温度	85℃
TWLT	85%
ヘイズ	15%

35 試験片が70インチ・ポンドの力を受けてもヘイズには永久増加はなかつた。

## 実施例 19

噴霧乾燥した実施例10の硬質コア熱可塑性物質50部及び1-ブチルベルオキシビバレート

40 0.35部及びアゾビスイソブチロニトリル0.4部を含有するメチルメタクリレート50部が非加熱、2ロール、ラバー・ミルで5分間ブレンドさえる。次いでシートは金属シートの間で加圧下に究極温度130℃まで重合される。シートは

31

アイゾット・ノツチ付衝撃値(1/4")、0.8 ft.lb/ir ノツチ、曲げ弾性率200000 psiを有し、投石によつて衝撃を与えたときストレス白化を示さない。ヘイズは24℃で6%であり、50℃で水中浸漬12日で事実上変化がない。5  
実施例 20

MMA/ALMA/BA/S/ALMA/MMA/EA= 30/0.06/32.4/7.6/0.8/28.8/1.2 の組成の3段階逐次生成熱可塑性インターポリマーは実施例1に用いた方法でエマルジョン中に製造される。10  
ラテックスの一部はMMA/EA/t-DMM=96/4/0.5の共重合体エマルジョンとエラストマー段階25%を含有するブレンドを与えるようにブレンドされ、エマルジョン・ブレンドは噴霧乾燥される。噴霧乾燥された粉末は2ロール、15  
ラバー・ミルで425Fで5分間粉碎され次いでシートが圧縮成形され試験される。結果は次表に実施例Aとして示される。

インターポリマーエマルジョンの一部は噴霧乾燥されインターポリマー粉末45部はメチル・メ 20  
タクリレート55部、t-ブチルペルオキシビバレート0.75部及びアゾビス-イソブチロニトリル0.02部の混合物中に非加熱の2ロール、ラバー・ミルで懸濁される。次いで混合物はクロムメッキ鋼板の間で高温で重合され、18%のエラ 25  
ストマー段階を含有するシートを与えこれは試験される結果は次表に実施例Bとして示される。

次の手順は本発明の範囲にない組成物の製造を例示する。

MMA/ALMA/BA/S/ALMA= 30  
45/0.09/44.55/10.55/1.1の組成の2段階インターポリマーは実施例1の方法で第三段階を省略してエマルジョン中に製造さえる。エマルジョンは噴霧乾燥され、噴霧乾燥されたイ 35  
ンターポリマー45部はメチルメタクリレート単量体55部、t-ブチルペルオキシイソブチレート0.175部及びアゾビス-イソブチロニトリル0.02部の混合物中に非加熱のロール・ミルで 40  
粉碎して懸濁される。次いで混合物は25%のエラストマー段階含有するシートを与えるようにクロム・メッキ鋼板の間で高温で重合され試験される。結果は次表に実施例Cとして示される。

2段階インターポリマー50部はMMA/EA=96/4の成形粉ベレット50部と2ロール、

32

ラバー・ミルでブレンドされ、ブレンド物はシートに圧縮成形され試験される。結果は実施例Dとして示される。

	エラストマー 段階 (%)	アイゾット・ノツ チ付 衝撃値	永久ストレス 白化のインチ・ ポンド
A	25	1.06	80
B	18	0.85	60
C	25	0.97	15
D	27.5	0.15	10

これらのデータは組成物Cが妥当なアイゾット衝撃値を有するが低いストレスでひどくストレス白化することを示す。硬質熱可塑性プラスチックとの硬質最終段階を欠いた2段階インターポリマーのブレンド(組成物D)はアイゾット衝撃値が乏しく、低いストレスでストレス白化する。

本発明の実施態様を以下述べる。

1 炭素原子1ないし4を有するアルキル基を有するアルキル メタアクリレート、スチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びこれらの組合せから選択された単量体の硬質熱可塑性重合体又は少くとも一つのこれらの単量体の50重量パーセント以上及び少くとも一つの共重合性モノエチレン性不飽和単量体の重合体を約10ないし96重量パーセント及びA)上記硬質熱可塑性重合体にのべた単量体80ないし100重量パーセント、共重合性多官能の架橋性単量体0ないし10重量パーセント及び $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はジカルボン酸のアリル、メタリル又はクロチルエステルでありうる共重合性グラフトする単量体0ないし10重量パーセントよりなる単量体混合物から重合せられた、25℃以上のガラス転位温度を有する非エラストマーの比較的硬い第一段階、(B)第一段階を含有する生成物の存在下にブタジエン、置換ブタジエン、アルキル基が炭素原子1ないし8を有するアルキル アクリレート又はそれらの混合物50ないし99.9重量パーセント、共重合性モノエチレン性不飽和単量体0ないし49.9重量パーセント、共重合性多官能架橋性単量体0ないし5.0重量パーセント及び共重合性の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン又は

33

- ジカルボン酸のアリル、メタリル又はクロチルエステル0.05ないし5.0重量パーセントよりなる単量体混合物から重合された中間のエラストマー段階、このエラストマー段階はさらにもし第一段階を含む生成物の不存在下に単量体が5重合されると25℃又はそれ以下のガラス転移温度を示し、(C)該第一及び該中間段階を含有する生成物の存在下に上記硬質熱可塑性重合体に述べた単量体混合物の単量体から重合された最終段階、その最終段階はさらに、もし単量体が10第一及び中間段階を含有する生成物の不存在下に重合されると25℃以上のガラス転移温度を示すことを特徴とする多段逐次製造重合体90ないし4重量パーセントのブレンドよりなる熱可塑性物質。
- 2 多段逐次製造重合体が、(A)が10ないし40重量パーセント、(B)が20ないし60重量パーセント及び(C)が10ないし70重量パーセント(パーセントはすべて3段階重合体の全重量を基準にしている。)であることを特徴とする上記1記載の組成物。
- 3 多段、逐次製造重合体が、(A)が20ないし40重量パーセント、(B)が30ないし50重量パーセント及び(C)が15ないし50重量パーセント(パーセントはすべて3段階重合体の全重量を基準にしている。)であることを特徴とする上記1記載の組成物。
- 4 多段、逐次製造重合体が、メチルメタクリレート100重量パーセントよりなる単量体混合物から重合された非エラストマー硬質第一段階30であることを特徴とする上記1記載の組成物。
- 5 多段重合体がアルキルメタクリレート99.5ないし98重量パーセント及び共重合性多官能架橋性単量体0.5ないし2.0重量パーセントの単量体混合物から重合された第一段階であること35とを特徴とする上記1記載の組成物。
- 6 重合体がアルキルメタクリレート98ないし99.8重量パーセント及び共重合性 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はジカルボン酸のアリル、メタリル又はクロチルエステル0.2ないし2.0重量40パーセントから重合された第一段階であることを特徴とする上記1記載の組成物。
- 7 共重合性エステルがアリルメタクリレートである上記6の記載の共重合体。

34

- 8 多段重合体がアルキルアクリレート70ないし99.5重量パーセント、共重合性モノエチレン性不飽和単量体10ないし25重量パーセント、架橋性単量体0ないし5重量パーセント及び共重合性 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はジカルボン酸のアリル、メタリル又はクロチルエステル0.5ないし5.0重量パーセントの単量体混合物から重合された中間、エラストマー段階Bであることを特徴とする上記1記載の方法。
- 9 多段重合体がブチルアクリレート、1,3-ブチレンジグリコールジアクリレート及びジアリルマレエートの単量体混合物から重合された中間段階Bであることを特徴とする上記8記載の方法。
- 10 多段重合体がアルキルアクリレート70ないし99.5重量パーセント、共重合性モノエチレン性不飽和単量体10ないし25重量パーセント及び共重合性 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はジカルボン酸のアリル、メタリル又はクロチルエステル0.5ないし5.0重量パーセントの単量体混合物から重合された中間、エラストマー段階Bであることを特徴とする上記6記載の組成物。
- 11 多段重合体がブチルアクリレート、スチレン及びアリルメタクリレートの単量体混合物から重合された中間段階Bであることを特徴とする上記8記載の組成物。
- 12 多段重合体がメチルメタクリレート90ないし99.5重量パーセント及びアルキルアクリレート0.5ないし10重量パーセントの混合物から重合された最終硬質段階(C)であることを特徴とする上記1記載の組成物。
- 13 (C)がメチルメタクリレート及びエチルアクリレートの混合物から重合されている上記12記載の組成物。
- 14 多段重合体がメチルメタクリレート90ないし99.5重量パーセント及びアルキルアクリレート0.5ないし10重量パーセントの混合物から重合されている最終硬質段階(C)であることを特徴とする上記10記載の組成物。
- 15 ブレンド物がアルキルメタクリレート50以上ないし100重量パーセントの硬質熱可塑性重合体よりなる上記1記載の組成物。
- 16 ブレンド物がアルキルメタクリレート70な

35

いし 100 重量パーセントの硬質熱可塑性重合体よりなる上記 14 記載の組成物。

17 ブレンド物がスチレン 50 以上ないし 100 重量パーセントの硬質熱可塑性重合体よりなる上記 1 記載の組成物。

18 ブレンド物がアクリロニトリル 50 以上ないし 100 重量パーセントの硬質熱可塑性重合体

36

よりなる上記 1 記載の組成物。

19 事実上、上記 16 記載の熱可塑性組成物よりなる成形組成物。

20 上記 16 記載の熱可塑性組成物から製造されたシート。

21 上記 16 記載の熱可塑性組成物から製造されたグレージング (glazing) 物質。